(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
10 février 2005 (10.02.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/012461 A1

(51) Classification internationale des brevets[7] :
C10G 45/62, 45/64, 65/04, 65/08, 65/12

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/001715

(22) Date de dépôt international : 2 juillet 2004 (02.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
03/08153 3 juillet 2003 (03.07.2003) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE** [FR/FR]; 1&4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR). **ENI SPA** [IT/IT]; Piazzale E. Mattei, 1, I-00144 Roma (IT).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BENAZZI, Eric** [FR/FR]; 44, rue le Val Sablons, F-78400 Chatou (FR). **GUILLON, Emmanuelle** [FR/FR]; 22, avenue Paul d'Aubarède, F-69230 Saint Genis Laval (FR).

(74) Mandataire : **ELMALEH, Alfred**; Institut Français du Petrole, 1&4, avenue de Bois Préau, F-92852 Rueil Malmaison Cedex (FR).

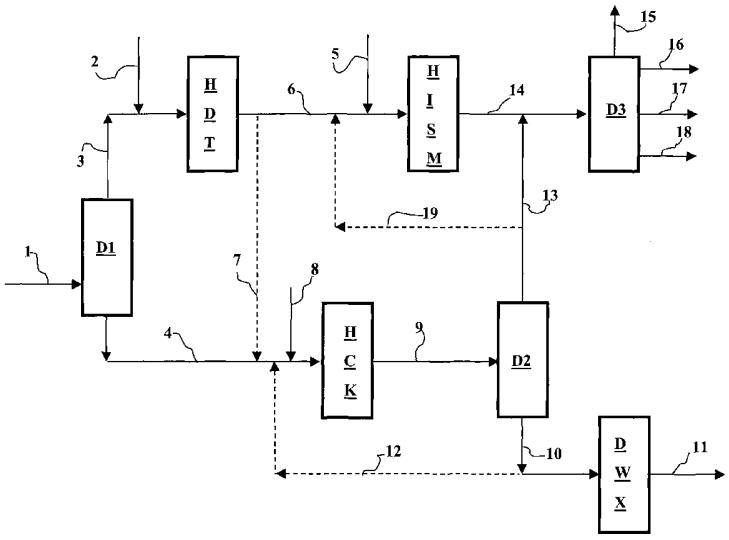
(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: METHOD FOR IMPROVING A FLOW POINT OF BITUMINOUS FILLERS OBTAINABLE BY A FISHER-TROPSCH METHOD USING A ZEOLITE MIXTURE-BASED CATALYST

(54) Titre : PROCEDE D'AMELIORATION DU POINT D'ECOULEMENT DE CHARGES HYDROCARBONEES ISSUES DU PROCEDE FISCHER-TROPSCH UTILISANT UN CATALYSEUR A BASE D'UN MELANGE DE ZEOLITHES



(57) Abstract: The invention relates to a method for improving a flow point of bituminous fillers obtainable by a Fisher-Tropsch method, in particular for efficiently converting fillers having high flow points into at least one section having a lower flowing point and a high viscosity factor for oil bases. The inventive method consists in using a catalyst comprising at least one type of zeolite (molecular sieve) selected from a group formed by TON-type structural zeolites (Theta-1, ZSM-22, ISI-10, NU-10 and KZ-2) and at least one type of ZBM-30 zeolite, at least one mineral porous matrix, at least one hydro-dehydrogenating element, preferably selected from group VIB and VIII elements of the periodical classification.

[Suite sur la page suivante]

WO 2005/012461 A1

ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch, en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement bas et un haut indice de viscosité pour les bases huiles. Le procédé met en oeuvre un catalyseur comportant au moins une zéolithe (tamis moléculaire) choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) et au moins une zéolithe ZBM-30, synthétisée en présence de triéthylène tétramine, au moins une matrice minérale poreuse, au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

PROCEDE D'AMELIORATION DU POINT D'ECOULEMENT DE CHARGES HYDROCARBONEES ISSUES DU PROCEDE FISCHER-TROPSCH UTILISANT UN CATALYSEUR A BASE D'UN MELANGE DE ZEOLITHES

La présente invention concerne un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch, en particulier pour convertir, avec un bon rendement, des charges possédant des points d'écoulement élevés en au moins une coupe présentant un point d'écoulement bas et un haut indice de viscosité pour les bases huiles, par passage sur un catalyseur d'hydrodéparaffinage catalytique comportant au moins une zéolithe (tamis moléculaire) choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) et au moins une zéolithe ZBM-30 synthétisée de préférence en présence d'un structurant particulier tel que le triéthylènetétramine, au moins une matrice minérale poreuse, au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

Art antérieur

Les lubrifiants de haute qualité sont d'une importance primordiale pour le bon fonctionnement des machines modernes, des automobiles, et des camions. Cependant, la quantité de paraffines issues directement du pétrole, non traitées, et possédant les propriétés adéquates pour constituer des bons lubrifiants est très faible par rapport à la demande croissante dans ce secteur.

Le traitement des fractions pétrolières lourdes à fortes teneurs en paraffines linéaires ou peu ramifiées est nécessaire afin d'obtenir des huiles de base de bonne qualité et ce avec les meilleurs rendements possibles, par une opération qui vise à éliminer les paraffines linéaires ou très peu branchées, des charges qui seront ensuite utilisées en tant que huiles de base ou en tant que kérosène ou carburéacteur (jet fuel).

En effet, les paraffines de haut poids moléculaire qui sont linéaires ou très faiblement branchées et qui sont présentes dans les huiles ou dans le kérosène ou carburéacteur conduisent à des points d'écoulement hauts et donc à des phénomènes de figeage pour des utilisations à basse température. Afin de diminuer les valeurs des points d'écoulement, ces paraffines linéaires pas ou très peu branchées doivent être entièrement ou partiellement éliminées.

Cette opération peut s'effectuer par extraction par des solvants tels que le propane ou la méthyl-éthyl cétone, on parle alors de déparaffinage au propane ou à la méthyl

éthyl-cétone (MEK). Cependant, ces techniques sont coûteuses, longues et pas toujours aisées à mettre en oeuvre.
Un autre moyen est le craquage sélectif des chaînes paraffiniques linéaires les plus longues qui conduit à la formation de composés de poids moléculaire plus faible dont une partie peut être éliminée par distillation.

Compte tenu de leur sélectivité de forme les zéolithes sont parmi les catalyseurs les plus utilisés. L'idée qui prévaut à leur utilisation est qu'il existe des structures zéolithiques dont les ouvertures de pores sont telles qu'elles permettent l'entrée dans leur microporosité des paraffines linéaires longues ou très peu branchées mais en excluent les paraffines ramifiées, les naphtènes et les aromatiques. Ce phénomène conduit ainsi à un craquage sélectif des paraffines linéaires ou très peu branchées.

Des catalyseurs à base de zéolithes ayant des tailles de pores intermédiaires telles que les ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38 ont été décrits pour leur utilisation dans ces procédés notamment dans les brevets US 3,894,938 ; US 4,176,050 ;US 4,181,598 ; US 4,222,855 ; US 4,229,282 et US 4,247,388.
Des mélanges de zéolithes à larges pores et de ces zéolithes à pores intermédiaires utilisables dans un procédé de déparaffinage sont décrits dans le brevet WO02088279.

Par ailleurs, il a été constaté que les procédés utilisant ces zéolithes (ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35 et ZSM-38) permettent d'obtenir des huiles par craquage de charges contenant des quantités de paraffines linéaires ou très peu branchées inférieures à 50 % poids. Cependant, pour des charges contenant des quantités supérieures de ces composés il est apparu que leur craquage conduit à la formation de quantités importantes de produits de poids moléculaires plus faibles, tels que du butane, propane, éthane et méthane, ce qui réduit considérablement le rendement en produits recherchés.

Pour pallier ces inconvénients, la demanderesse a porté ses efforts de recherche sur la mise au point d'un procédé pour améliorer le point d'écoulement de charges hydrocarbonées issues du procédé Fischer-Tropsch utilisant des catalyseurs comportant au moins une zéolithe (tamis moléculaire) choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) et au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes (ZSM-48, EU-2, EU-

11 et ZBM-30), au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique. La demanderesse a alors découvert de manière surprenante que l'utilisation d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe de type structural TON et au moins une zéolithe ZBM-30 synthétisée de préférence avec un structurant particulier tel que le triéthylène tétramine permet d'abaisser le point d'écoulement de la charge tout en obtenant un haut indice de viscosité (VI) et en maintenant un bon rendement en produits désirés.

La présente invention propose un procédé catalytique pour la réduction du point d'écoulement de charges issues du procédé Fischer-Tropsch à base de tels catalyseurs.

Objet de l'invention

Plus précisément l'invention concerne un procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge paraffinique produite par synthèse Fischer-Tropsch, dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe (tamis moléculaire) choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) et au moins une zéolithe ZBM-30 (synthétisée avec un structurant particulier tel que le triéthylènetétramine), au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique, au moins une matrice minérale poreuse, le procédé est conduit à une température comprise entre 200 et 450°C, une pression entre 0,1 et 25 MPa et une vitesse volumique horaire entre 0,05 et 30 h^{-1}, en présence d'hydrogène à raison de 50 à 2000 normaux litres d'hydrogène par litre de charge.

Les zéolithes comprises dans le catalyseur utilisable dans le procédé selon l'invention qui sont de type structural TON sont décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 4th Revised edition, 1996, Elsevier.

La synthèse de la zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46504.

De façon inattendue, ledit catalyseur présente une activité et une sélectivité en déparaffinage (amélioration du point écoulement des charges issues du procédé Fischer-Tropsch) plus importante que les formules catalytiques à base de zéolithes (tamis moléculaire) connues dans l'art antérieur.

Ainsi ce procédé permet de convertir une charge possédant un haut point d'écoulement en un produit possédant un point d'écoulement plus bas, et permet d'obtenir des bases huiles présentant de bonnes propriétés à froid et un haut indice de viscosité et des gazoles de bonne qualité.

Les charges qui peuvent être traitées selon le procédé de l'invention sont avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

Le procédé selon l'invention, dans les conditions décrites ci-dessus, permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement avec de bons rendements, et à haut indice de viscosité dans le cas des fractions les plus lourdes qui sont traitées dans un objectif de production de bases huiles.

Description détaillée de l'invention

Le procédé selon l'invention met en œuvre un catalyseur qui comporte au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON et au moins une zéolithe ZBM-30 synthétisée avec un structurant particulier tel que le triéthylène tétramine, au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique et au moins une matrice minérale poreuse.

La zéolithe de type structural TON entrant dans la composition du catalyseur est choisie dans le groupe formé des zéolithes Theta-1, ISI-1, NU-10, KZ-2 et ZSM-22 décrites dans l'ouvrage "Atlas of Zeolithe Structure Types", W.M. Meier, D.H. Olson

and Ch. Baerlocher, 4th Revised edition, 1996, Elsevier ainsi que dans les brevets US 456477 et US 4902406 en ce qui concerne la zéolithe ZSM-22 et dans les brevets EP-65400 et EP-77624 pour la zéolithe NU-10.

La synthèse de la zéolithe ZBM-30 est décrite dans le brevet EP-A-46504.

De manière préférée les zéolithes NU-10 ou ZSM-22 sont utilisées avec ZBM-30. La zéolithe ZBM-30 est synthétisée de préférence selon les méthodes décrites dans le brevet EP-A-46504 selon le mode opératoire utilisant l'agent structurant triéthylènetétramine.

Le rapport Si/Al global des zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs du procédé selon l'invention ainsi que la composition chimique des échantillons sont déterminés par fluorescence X et absorption atomique

Les rapports Si/Al des zéolithes décrites ci-dessus sont celles obtenues à la synthèse selon les modes opératoires décrits dans les différents documents cités ou bien obtenus après des traitements de désalumination post-synthèse bien connus de l'homme de l'art, tels que et à titre non exhaustif les traitements hydrothermiques suivis ou non d'attaques acides ou bien encore les attaques acides directes par des solutions d'acides minéraux ou organiques.

Les zéolithes entrant dans la composition des catalyseurs du procédé selon l'invention peuvent être calcinées et échangées par au moins un traitement par une solution d'au moins un sel d'ammonium de manière à obtenir la forme ammonium des zéolithes qui une fois calcinée conduit à la forme hydrogène des dites zéolithes.

Les zéolithes entrant dans la composition du catalyseur du procédé selon l'invention sont au moins en partie, de préférence pratiquement totalement, sous forme acide, c'est-à-dire sous forme hydrogène (H^+). Le rapport atomique Na/T est généralement inférieur à 10% et de préférence inférieur à 5% et de manière encore plus préférée inférieur à 1%.

D'autre part, le catalyseur contient au moins un élément hydro-déshydrogénant, de préférence choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII (c'est-à-dire

métal ou composé) de la classification périodique et au moins une matrice minérale poreuse.

Dans le cas où l'élément est au moins un métal du groupe VIII, de préférence lorsqu'il s'agit d'au moins un métal noble et avantageusement d'un métal noble choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium, il peut être introduit sur les zéolithes par exemple par imprégnation à sec, par échange ionique ou toute autre méthode connue de l'homme du métier, ou bien il peut être introduit sur la matrice.

Selon une première variante, préalablement à leur mise en forme au moins une des zéolithes précédemment décrites est soumise au dépôt d'au moins un métal du groupe VIII, de préférence choisi dans le groupe formé par le platine et le palladium. Les zéolithes ainsi chargées en métaux sont mélangées. Le mélange de ces zéolithes qui sont alors à l'état de poudre est réalisé par toutes les techniques de mélange de poudres connues de l'homme du métier.

Une fois le mélange des poudres de zéolithes, chargées en métaux, réalisé, le mélange est mis en forme par toute technique connue de l'homme de l'art. Il peut en particulier être mélangé à une matrice, généralement amorphe, par exemple à une poudre humide de gel d'alumine. Le mélange est ensuite mis en forme, par exemple par extrusion au travers d'une filière.

La mise en forme peut être réalisée avec d'autres matrices que l'alumine, telles que par exemple la magnésie, les silice-alumines amorphes, les argiles naturelles (kaolin, bentonite, sepiolite, attapulgite), la silice, l'oxyde de titane, l'oxyde de bore, la zircone, les phosphates d'aluminium, les phosphates de titane, les phosphates de zirconium, le charbon et leurs mélanges. On préfère utiliser des matrices contenant de l'alumine, sous toutes ses formes connues de l'Homme du métier, et de manière encore plus préférée les alumines, par exemple l'alumine gamma. D'autres techniques que l'extrusion, telles que le pastillage ou la dragéification, peuvent être utilisées.

On peut aussi avantageusement utiliser des mélanges d'alumine et de silice, des mélanges d'alumine et de silice-alumine.

Les catalyseurs obtenus sont mis en forme sous la forme de grains de différentes formes et dimensions. Ils sont utilisés en général sous la forme d'extrudés

cylindriques ou polylobés tels que bilobés, trilobés, polylobés de forme droite ou torsadée, mais peuvent éventuellement être fabriqués et employés sous la forme de poudres concassées, de tablettes, d'anneaux, de billes, de roues.

Après l'étape de mise en forme, le produit obtenu est soumis à une étape de séchage puis à une étape de calcination.

Dans le cas où le métal hydrogénant appartient au groupe VIII, et de préférence est le platine et/ou le palladium, il peut également et avantageusement être déposé sur le support après la mise en forme des zéolithes exemptes de métaux, par tout procédé connu de l'homme de l'art et permettant le dépôt du métal sur le tamis moléculaire. Dans ce cas le support est obtenu d'une manière analogue à celle décrite précédemment.
Dans la suite du texte on désignera par le terme support, le mélange de zéolithes (exempts de métaux) plus matrice après mise en forme, séchage et calcination, par exemple tel que précédemment obtenu.
Pour déposer le métal sur les zéolithes, on peut utiliser la technique d'échange cationique avec compétition où le compétiteur est de préférence le nitrate d'ammonium, le rapport de compétition étant au moins égal à environ 20 et avantageusement d'environ 30 à 200. Dans le cas du platine ou du palladium, on utilise habituellement un complexe tétramine du platine ou un complexe tétramine du palladium : ces derniers se déposeront alors pratiquement en totalité sur les zéolithes. Cette technique d'échange cationique peut également être utilisée pour déposer directement le métal sur la poudre de tamis moléculaire, avant son mélange éventuel avec une matrice.

Le dépôt du métal (ou des métaux) du groupe VIII est suivi en général d'une calcination sous air ou oxygène, usuellement entre 300 et 600°C durant 0,5 à 10 heures, de préférence entre 350°C et 550°C durant 1 à 4 heures. On peut procéder ensuite à une réduction sous hydrogène, généralement à une température comprise entre 300 et 600°C pendant 1 à 10 heures, de préférence on opérera entre 350° et 550°C pendant 2 à 5 heures.

On peut également déposer le platine et/ou le palladium non plus directement sur les tamis moléculaires, mais sur la matrice (par exemple le liant aluminique) du support, avant ou après l'étape de mise en forme, en mettant en œuvre un échange anionique

avec de l'acide hexachloroplatinique, de l'acide hexachloropalladique et/ou du chlorure de palladium en présence d'un agent compétiteur, par exemple l'acide chlorhydrique. En général après le dépôt de platine et/ou de palladium, le catalyseur est comme précédemment soumis à une calcination puis réduit sous hydrogène comme indiqué ci-dessus.

Le support du catalyseur de déparaffinage catalytique selon la présente invention renferme généralement les teneurs suivantes en matrice et zéolithes :

- 5 à 95% poids, de préférence 10 à 90% poids, de manière plus préférée de 15 à 85% poids et de manière très préférée de 20 à 80% poids de zéolithes telles que au moins une zéolithe soit choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON telles queTheta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2 et au moins une zéolithe est une zéolithe ZBM-30,
- 5 à 95%, de préférence de 10 à 90%, de manière plus préférée de 15 à 85% et de manière très préférée de 20 à 80% poids d'au moins une matrice minérale poreuse amorphe ou mal cristallisée de type oxyde,

La répartition entre les deux zéolithes de chacun des groupes définis précédemment est telle que la teneur en zéolithe(s) choisie(s) dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) peut varier de 1% à 99%, de préférence de 5 à 95% et de manière encore plus préférée peut varier entre 10 et 90% en pourcentages relatifs de l'ensemble des zéolithes introduites dans le catalyseur. De même, la teneur en zéolithe ZBM-30 varie de 1% à 99% de préférence de 5 à 95% et de manière encore plus préférée varie entre 10 et 90%, en pourcentages relatifs, de l'ensemble des zéolithes introduites dans le catalyseur.

La teneur en métal(aux) noble(s) ainsi éventuellement introduit(s), exprimée en % poids par rapport à la masse totale du catalyseur, est généralement inférieure à 5 %, de préférence inférieure à 3 %, de manière encore plus préférée inférieure à 2% et généralement inférieure à 1 % poids.

Dans le cas préféré où le catalyseur comporte un métal hydrogénant du groupe VIII, de préférence un métal noble et avantageusement le platine et/ou le palladium, le catalyseur est généralement réduit dans le réacteur en présence d'hydrogène et dans des conditions bien connues de l'homme de l'art.

Dans le cas où le métal hydrogénant n'est pas un métal noble, les éléments du groupe VIB et du groupe VIII éventuellement introduits dans le catalyseur selon l'invention peuvent être présents en totalité ou partiellement sous la forme métallique et/ou oxyde et/ou sulfure.

Parmi les éléments du groupe VIB, le molybdène et le tungstène sont préférés.

Les sources d'élément du groupe VIB qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, parmi les sources de molybdène et de tungstène, on peut utiliser les oxydes et hydroxydes, les acides molybdiques et tungstiques et leurs sels en particulier les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium, le tungstate d'ammonium, l'acide phosphomolybdique, l'acide phosphotungstique et leurs sels. On utilise de préférence les oxydes et les sels d'ammonium tels que le molybdate d'ammonium, l'heptamolybdate d'ammonium et le tungstate d'ammonium

Le catalyseur de déparaffinage selon la présente invention peut renfermer un métal non noble du groupe VIII et de préférence le cobalt et le nickel. D'une manière avantageuse, on utilise les associations des éléments des groupes VI et VIII non noble suivantes : nickel-molybdène, cobalt-molybdène, fer-molybdène, fer-tungstène, nickel-tungstène, cobalt-tungstène, les associations préférées sont : nickel-molybdène, nickel-tungstène. Il est également possible d'utiliser des associations de trois métaux par exemple nickel-cobalt-molybdène.

Les sources d'élément du groupe VIII qui peuvent être utilisées sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, on utilisera les nitrates, les sulfates, les phosphates, les halogénures par exemple, chlorures, bromures et fluorures, les carboxylates par exemple acétates et carbonates.

Lorsque la fonction hydrogénante est assurée par un métal non noble du groupe VIII ou une association métal non noble du groupe VIII et d'un métal du groupe VIB,
- la composition du support constitué d'au moins une matrice et des zéolithes décrites dans l'invention est la même que celle décrite précédemment et,

- la teneur pondérale du catalyseur en au moins un élément choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII non nobles est comprise entre 0,1 et 60%, de préférence entre 1 et 50% et de manière encore plus préférée entre 2 et 40%.

Généralement, afin de terminer la préparation du catalyseur, on laisse reposer le solide humide sous une atmosphère humide à une température comprise entre 10 et 80°C, puis on sèche le solide humide obtenu à une température comprise entre 60 et 150°C, et enfin on calcine le solide obtenu à une température comprise entre 150 et 800°C, généralement entre 250 et 600 °C.

Les catalyseurs du procédé de la présente invention peuvent éventuellement être soumis à un traitement de sulfuration permettant de transformer, au moins en partie, les espèces métalliques en sulfure avant leur mise en contact avec la charge à traiter. Ce traitement d'activation par sulfuration est bien connu de l'homme du métier et peut être effectué par toute méthode déjà décrite dans la littérature.

Dans le cas des métaux non nobles, une méthode de sulfuration classique bien connue de l'homme du métier consiste à chauffer en présence ou sous flux d'un mélange hydrogéne/hydrogène sulfuré ou encore sous d'hydrogène sulfuré pur, à une température comprise entre 150 et 800°C, de préférence entre 250 et 600°C, généralement dans une zone réactionnelle à lit traversé.

Charges

Les charges hydrocarbonées traitées selon le procédé de l'invention sont des charges produites par synthèse Fischer-Tropsch et avantageusement des fractions possédant des points d'écoulement relativement hauts dont on désire diminuer la valeur.

D'une façon générale, au moins une partie des composés ayant un point d'ébullition supérieur ou égal à 340°C est traitée selon l'invention.

Dans le procédé Fischer-Tropsch, le gaz de synthèse ($CO+H_2$) est transformé catalytiquement en produits oxygénés et en hydrocarbures essentiellement linéaires sous forme gazeuse, liquide ou solide. Ces produits sont généralement exempts d'impuretés hétéroatomiques telles que, par exemple, le soufre, l'azote ou des métaux. Ils ne contiennent également pratiquement peu ou pas d'aromatiques, de naphtènes et

plus généralement de cycles en particulier dans le cas de catalyseurs au cobalt. Par contre, ils peuvent présenter une teneur non négligeable en produits oxygénés qui, exprimée en poids d'oxygène, est généralement inférieure à 5% poids environ et également une teneur en insaturés (produits oléfiniques en général) généralement inférieure à 10% en poids. Cependant, ces produits, principalement constitués de normales paraffines, ne peuvent être utilisés tels quels, notamment à cause de leurs propriétés de tenue à froid peu compatibles avec les utilisations habituelles des coupes pétrolières. Par exemple, le point d'écoulement d'un hydrocarbure linéaire contenant 20 atomes de carbone par molécule (température d'ébullition égale à 340°C environ c'est à dire souvent comprise dans la coupe distillat moyen) est de +37°C environ ce qui rend son utilisation impossible, la spécification étant de –15°C pour le gasoil. Les hydrocarbures issus du procédé Fischer-Tropsch comprenant majoritairement des n-paraffines doivent être transformés en produits plus valorisables tels que par exemple le gazole, kérosène, qui sont obtenus, par exemple, après des réactions catalytiques d'hydroisomérisation.

Des charges typiques qui peuvent être traitées avantageusement selon l'invention possèdent en général un point d'écoulement au dessus de 0°C. Les produits résultant du traitement selon le procédé ont des points d'écoulement inférieurs à 0°C et de préférence inférieurs à environ -10°C.

Dans la charge hydrocarbonée entrant en contact avec le catalyseur à base de ZBM-30 (à partir de laquelle les huiles et éventuellement les distillats de haute qualité, peuvent être obtenus), de préférence au moins 50% poids de la charge a une température d'ébullition d'au moins 340°C, et de manière encore plus préférée au moins 60% poids et mieux encore au moins 80% poids de la charge a une température d'ébullition d'au moins 340°C, de préférence supérieure à au moins 370°C et de manière encore plus préférée supérieure à au moins 380°C. Cela ne signifie pas, par exemple, que le point d'ébullition est de 380°C et plus, mais de 380°C ou plus.

La charge est donc majoritairement composée de normales paraffines.

En général, les charges convenant pour l'objectif huiles ont un point d'ébullition initial supérieur à au moins 340 °C et mieux encore supérieur à au moins 370°C et mieux encore supérieur à au moins 380°C.

Le procédé selon l'invention, dans les conditions décrites ci-dessous permet, notamment, la production de produits à faible point d'écoulement avec de bons rendements, et à haut indice de viscosité dans le cas des fractions les plus lourdes qui sont traitées dans un objectif de production de bases huiles.

Conditions opératoires

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère le procédé de déparaffinage catalytique de l'invention sont les suivantes:

- la température de réaction est comprise entre 200 et 450°C et de préférence entre 200 et 420°C, avantageusement 250-410°C ;

- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa et de préférence entre 1 environ et 20 MPa;

- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 30 et de préférence entre environ 0,1 et environ 20 h^{-1} et de manière encore plus préférée entre environ 0,1 et environ 10 h-1.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Modes de réalisation

Dans un premier mode préféré de réalisation, le procédé de déparaffinage catalytique selon l'invention peut être précédé d'une étape d'hydroisomérisation-hydroconversion en présence d'un catalyseur contenant au moins un métal noble déposé sur un support acide amorphe.

Cette étape d'hydroisomérisation-hydroconversion est éventuellement précédée d'une étape d'hydroraffinage pour enlever les hétéroatomes (oxygénés), cette étape d'hydroraffinage pouvant être suivie d'une séparation intermédiaire.

L'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion a lieu en présence d'hydrogène et en présence d'un catalyseur bifonctionnel comportant un support acide amorphe (de préférence une silice-alumine amorphe) et une fonction métallique hydro-déshydrogénante assurée par au moins un métal noble du groupe VIII.

Le support est dit amorphe, c'est-à-dire dépourvu de tamis moléculaire, et en particulier de zéolithe, ainsi que le catalyseur. Le support acide amorphe est avantageusement une silice-alumine amorphe mais d'autres supports sont utilisables. Lorsque il s'agit d'une silice-alumine, le catalyseur, généralement, ne contient pas d'halogène ajouté, autre que celui qui pourrait être introduit pour l'imprégnation, du métal noble par exemple. La silice-alumine peut-être obtenue par toute technique de synthèse connue de l'homme de l'art telles que les techniques de co-précipitation, de cogélification ....

Durant l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion, les molécules de la charge à traiter, par exemple les n-paraffines, en présence d'un catalyseur bifonctionnel subissent une isomérisation puis éventuellement un hydrocraquage pour conduire respectivement à la formation d'isoparaffines et de produits de craquage plus légers tels que les gasoils et le kérosène. La conversion des produits ayant des points d'ébullition supérieurs ou égal à la température d'ébullition initiale de la charge qui est d'au moins de 340°C, voire 370°C ou encore mieux d'au moins 380°C, en produits à points d'ébullition inférieurs à la température initiale d'ébullition de la charge varie généralement entre 5 et 90 %, de préférence comprise entre 5 et 80% mais est généralement de préférence inférieure à 80% et encore mieux inférieure à 60%.

Les caractéristiques du catalyseur d'hydroisomérisation-hydroconversion sont plus en détail :

Le support préféré utilisé pour l'élaboration du catalyseur de prétraitement par hydroisomérisation-hydroconversion décrit dans le cadre de ce brevet est composé de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3. La teneur en silice du support, exprimée en pourcentage poids, est généralement comprise entre 1 et 95 %, avantageusement voire entre 5 et 95 % et de manière préférée entre 10 et 80 % et de manière encore plus préférée entre 20 et 70 % et entre 22 et 45 %. Cette teneur en silice est parfaitement mesurée à l'aide de la fluorescence X.

Pour ce type particulier de réaction, la fonction métallique est apportée par un métal noble du groupe VIII de la classification périodique des éléments et plus particulièrement le platine et/ou le palladium.

La teneur en métal noble, exprimée en % poids de métal par rapport au catalyseur, est comprise entre 0,05 à 10 et plus préférentiellement comprise entre 0,1 et 5.

La préparation et la mise en forme du support, et en particulier de la silice-alumine, est faite par des méthodes usuelles bien connues de l'homme de l'art. De façon avantageuse, préalablement à l'imprégnation du métal, le support pourra subir une calcination comme par exemple un traitement thermique à 300-750°C (600°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré) sous 0-30 % volume de vapeur d'eau (pour la silice alumine 7,5 % préféré).

Le sel de métal noble est introduit par une des méthodes usuelles utilisées pour déposer le métal (de préférence du platine et/ou le palladium, le platine étant encore préféré) à la surface d'un support. Une des méthodes préférées est l'imprégnation à sec qui consiste en l'introduction du sel de métal dans un volume de solution qui est égal au volume poreux de la masse de catalyseur à imprégner. Avant l'opération de réduction, le catalyseur pourra subir une calcination comme par exemple un traitement sous air sec à 300-750°C (520°C préféré) pendant 0,25-10 heures (2 heures préféré).

Avant utilisation dans la réaction d'hydroisomérisation-conversion, le métal contenu dans le catalyseur doit être réduit. Une des méthodes préférées pour conduire la réduction du métal est le traitement sous hydrogène à une température comprise entre 150°C et 650°C et une pression totale comprise entre 0,1 et 25 MPa. Par exemple, une réduction consiste en un palier à 150°C de 2 heures, puis une montée en température jusqu'à 450°C à la vitesse de 1°C/min puis un palier de 2 heures à 450°C; durant toute cette étape de réduction, le débit d'hydrogène est de 1000 litres hydrogène/ litre catalyseur. Notons également que toute méthode de réduction ex-situ est convenable.

Les conditions opératoires dans lesquelles est effectuée l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion sont décrites ci-après.

La pression sera maintenue entre 2 et 25 MPa et de préférence 3 à 20 MPa et

avantageusement de 2 à 18 MPa, la vitesse spatiale sera comprise entre 0,1 h^{-1} et 10 h^{-1} , de préférence entre 0,2 et 10h^{-1} est avantageusement entre 0,5 et 5,0h^{-1}. Le taux d'hydrogène est compris entre 100 et 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et préférentiellement entre 150 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

La température utilisée dans cette étape est comprise entre 200 et 450°C et préférentiellement de 250°C à 450°C avantageusement de 300 à 450°C, et encore plus avantageusement supérieure à 340°C, par exemple entre 320-450°C.

Dans le cas où une étape d'hydroraffinage précède l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion, les deux étapes d'hydroraffinage et d'hydroisomérisation-conversion peuvent être réalisées sur les deux types de catalyseurs dans des (deux ou plusieurs) réacteurs différents, et/ou sur au moins deux lits catalytiques installés dans un même réacteur.

L'emploi du catalyseur ci-dessus décrit dans l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion a pour effet d'augmenter le taux d'isomérisation de la fraction lourde (340°C+, ou encore 370°C+ et mieux encore 380°C+) et de diminuer son point d'écoulement. Plus généralement, on constate que le traitement de l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion permet ensuite d'obtenir de meilleurs rendements en fraction huile déparaffinée qui va être obtenue dans l'étape de déparaffinage catalytique et d'obtenir les propriétés viscosimétriques désirées (viscosité et indice de viscosité VI).

Dans une variante de réalisation, l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-conversion peut en totalité être traité dans le procédé de déparaffinage selon l'invention. Cette variante, avec passage dans le procédé de déparaffinage catalytique de la totalité de l'effluent de l'étape d'hydroconversion-hydroisomérisation, est économiquement intéressante, puisque une seule unité de distillation est utilisée à la fin du procédé. De plus, à la distillation finale (après déparaffinage catalytique ou traitements ultérieurs) un gasoil grand froid est obtenu.
Dans une variante, l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion pourra subir une séparation d'une partie au moins (et de préférence d'au moins une majeure partie) de gaz légers qui comprennent l'hydrogène et éventuellement aussi des composés hydrocarbonés à au plus 4 atomes de carbone. L'hydrogène peut être séparé préalablement.

Avantageusement dans une autre variante de réalisation, l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion est distillé de façon à séparer les gaz légers et également séparer au moins un résidu contenant les composés à point d'ébullition supérieur à au moins 340°C. Il s'agit de préférence d'une distillation atmosphérique.

On peut avantageusement distiller pour obtenir plusieurs fractions (essence, kérosène, gazole par exemple), à point d'ébullition d'au plus 340°C et une fraction (appelée résidu) à point d'ébullition initial supérieur à au moins 340°C et mieux supérieur à 350°C et de préférence d'au moins 370°C ou 380°C.

Cette fraction (résidu) est ensuite traitée dans l'étape de déparaffinage catalytique, c'est à dire sans subir de distillation sous vide. Mais dans une autre variante, on peut utiliser une distillation sous vide.

D'une façon générale, on appelle distillats moyens, la (les) fraction(s) à point d'ébullition initial d'au moins 150°C et final allant jusqu'avant le résidu, c'est-à-dire généralement jusqu'à 340°C, 350°C ou de préférence inférieur à 370°C ou à 380°C.

L'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion peut subir, avant ou après distillation, d'autres traitements tels que par exemple une extraction d'une partie au moins des composés aromatiques.

D'une façon générale, une partie au moins de l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion, effluent ayant éventuellement subi les séparations et/ou traitements décrits ci-dessus, est soumise au procédé de déparaffinage catalytique selon l'invention.
Notons que les composés bouillant au-dessus d'au moins 340°C sont toujours soumis au déparaffinage catalytique.

L'effluent en sortie du procédé d'hydrodéparaffinage catalytique selon l'invention, est avantageusement envoyé dans le train de distillation, qui intègre de préférence une distillation atmosphérique et une distillation sous vide, qui a pour but de séparer les produits de conversion de point d'ébullition inférieur à 340°C et de préférence inférieur à 370°C, (et incluant notamment ceux formés lors de l'étape d'hydrodéparaffinage

catalytique), et de séparer la fraction qui constitue la base huile et dont le point initial d'ébullition est supérieur à au moins 340°C et de préférence supérieur ou égal à 370°C.

Par ailleurs, cette section de distillation sous vide permet de séparer les différents grades d'huiles.

De préférence, avant d'être distillé, l'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est, au moins en partie et de préférence, dans sa totalité, envoyé sur un catalyseur d'hydrofinishing (hydrofinition) en présence d'hydrogène de manière à réaliser une hydrogénation poussée des composés aromatiques éventuellement encore présents qui nuisent à la stabilité des huiles et des distillats. Cependant, l'acidité du catalyseur doit être suffisamment faible pour ne pas conduire à la formation de produit de craquage de point d'ébullition inférieur à 340°C de manière à ne pas dégrader les rendements finaux notamment en huiles.

Le catalyseur utilisé dans cette étape d'hydrofinition comporte au moins un métal du groupe VIII et/ou au moins un élément du groupe VIB de la classification périodique. Les fonctions métalliques fortes : platine et/ou palladium, ou des combinaisons nickel-tungstène, nickel-molydbène seront avantageusement utilisées pour réaliser une hydrogénation poussée des aromatiques.

Ces métaux sont déposés et dispersés sur un support de type oxyde amorphe ou cristallin, tel que par exemple, les alumines, les silices, les silice-alumines.

Le catalyseur d'hydrofinition (HDF) peut aussi contenir au moins un élément du groupe VII A de la classification périodique des éléments. De façon préférée ces catalyseurs contiennent du fluor et/ou du chlore.

Les teneurs pondérales en métaux sont comprises entre 10 et 30 % dans le cas des métaux non-nobles et inférieures à 2 %, de manière préférée comprise entre 0,1 et 1,5 %, et de manière encore plus préférée entre 0,1 et 1,0 % dans le cas des métaux nobles.

La quantité totale d'halogène est comprise entre 0,02 et 30 % poids, avantageusement entre 0,01 et 15 %, ou encore plus avantageusement entre 0,01 et 10 %, de préférence entre 0,01 et 5 %.

On pourra citer parmi les catalyseurs utilisables dans cette étape d'hydrofinition, et conduisant à d'excellentes performances, et notamment pour l'obtention d'huiles médicinales, les catalyseurs contenant au moins un métal noble du groupe VIII (platine et VIII par exemple) et au moins un halogène (chlore et/ou fluor), la combinaison chlore et fluor étant préférée.

Les conditions opératoires dans lesquelles s'opère l'étape d'hydrofinition suivant éventuellement le procédé d'hydrodéparaffinage catalytique de l'invention sont les suivantes :

- la température de réaction est comprise entre 180 et 400°C et de préférence entre 210 et 350°C, avantageusement 230-320°C ;
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa et de préférence entre 1,0 et 20 MPa ;
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 100 et de préférence entre environ 0,1 et environ 30 h^{-1}.

Le contact entre la charge et le catalyseur est réalisé en présence d'hydrogène. Le taux d'hydrogène utilisé et exprimé en litres d'hydrogène par litre de charge est compris entre 50 et environ 2000 litres d'hydrogène par litre de charge et de préférence entre 100 et 1500 litres d'hydrogène par litre de charge.

Avantageusement, la température de l'étape d'hydrofinition (HDF) est inférieure à la température de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique (HDPC). La différence T_{HDPC}-T_{HDF} est généralement comprise entre 20 et 200°C, et de préférence entre 30 et 100°C. L'effluent en sortie d'HDF est alors envoyé dans le train de distillation.

Dans le premier mode préféré de réalisation du procédé selon l'invention incluant une étape préliminaire d'hydroconversion/hydroisomérisation, les huiles de bases obtenues présentent un point d'écoulement inférieur à -10°C, un VI supérieur à 95, de préférence supérieur à 110 et de manière encore plus préférée supérieur à 120, une viscosité d'au moins 3,0 cSt à 100°C, une couleur ASTM inférieure à 1 et une stabilité aux UV telle que l'accroissement de la couleur ASTM est compris entre 0 et 4 et de préférence entre 0,5 et 2,5.

Un autre avantage de ce mode de réalisation du procédé selon l'invention est qu'il est possible d'atteindre des teneurs en aromatiques très basses, inférieures à 2 % poids, de préférence inférieures à 1 % poids et mieux inférieures à 0,05 % poids et même d'aller jusqu'à la production des huiles blanches de qualité médicinale ayant des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % poids. Ces huiles ont des valeurs d'absorbance UV à 275, 295 et 300 nanomètres respectivement inférieures à 0,8, 0,4 et 0,3 (méthode ASTM D2008) et une couleur Saybolt comprise entre 0 et 30.

De façon particulièrement intéressante donc, le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des huiles blanches médicinales. Les huiles blanches médicales sont des huiles minérales obtenues par un raffinage poussé du pétrole, leur qualité est soumise à différentes réglementations qui visent à garantir leur innocuité pour des applications pharmaceutiques, elles sont dépourvues de toxicité et se caractérisent par leur densité et leur viscosité. Les huiles blanches médicinales comprennent essentiellement des hydrocarbures saturés, elles sont chimiquement inertes et leur teneur en hydrocarbures aromatiques est faible. Une attention particulière est portée aux composés aromatiques et notamment à 6 hydrocarbures aromatiques polycycliques (P.A.H. pour l'abréviation anglo-saxonne de polycyclic aromatic hydrocarbons) qui sont toxiques et présents à des concentrations d'une partie par milliard en poids de composés aromatiques dans l'huile blanche. Le contrôle de la teneur totale en aromatiques peut être effectué par la méthode ASTM D 2008, ce test d'adsorption UV à 275, 292 et 300 nanomètres permet de contrôler une absorbance inférieure respectivement à 0,8, 0,4 et 0,3 (c'est à dire que les huiles blanches ont des teneurs en aromatiques inférieures à 0,01 % en poids). Ces mesures sont effectuées avec des concentrations de 1g d'huile par litre, dans une cuve de 1 cm. Les huiles blanches commercialisées se différencient par leur viscosité mais aussi par leur brut d'origine qui peut être paraffinique ou naphténique, ces deux paramètres vont induire des différences à la fois dans les propriétés physico-chimiques des huiles blanches considérées mais aussi dans leur composition chimique.

Dans un deuxième mode de réalisation préféré, le procédé de déparaffinage de la présente invention est avantageusement utilisé dans l'enchaînement d'étapes suivantes :

- la charge à traiter est séparée (D1) en au moins une fraction légère 3 avec un point d'ébullition inférieur à 380°C, et au moins une fraction lourde 4 (résidu).
- ladite fraction légère 3 éventuellement hydrogénée dans une étape d'hydrotraitement (HDT) est soumise à une hydroisomérisation (HISM)
- ladite fraction lourde 4 est soumise à une étape d'hydrocraquage (HCK) en présence d'hydrogène, puis est soumise à une distillation (D2) pour produire au moins une fraction légère (13) et au moins une fraction lourde (10).
- le mélange issu de l'hydroisomérisation (HISM) est fractionné (D3) en même temps qu'au moins une partie de la fraction légère 13 provenant de la distillation D2 pour obtenir des distillats moyens ayant d'excellentes propriétés à froid, et/ou un haut indice de cétane et/ou une émission réduite d'agents polluants,
- la fraction lourde issue de D2 est soumise à une étape de déparaffinage (DWX) pour obtenir, après séparation des produits volatils formés, un produit liquide isomérisé utilisable comme base lubrifiante de haute qualité,

et le procédé de déparaffinage est le procédé selon l'invention.

Cette forme particulièrement préférée d'enchaînement comportant le procédé selon la présente invention est illustrée schématiquement en accord avec le schéma de la figure1.

Un courant liquide 1 constitué d'un mélange d'hydrocarbures linéaires provenant d'un procédé de synthèse de Fischer-Tropsch, comprenant aussi des produits insaturés (oléfines linéaires), en quantité allant jusqu'à 10 % en poids, de manière préférée de 2 à 5 % en poids, et oxygénés (surtout des alcools) en quantité allant jusqu'à 10 % en poids, de manière préférée de 2 à 7 % en poids, est séparé dans la colonne de distillation D1 en une fraction légère 3 avec un point d'ébullition inférieur à 380°C, de manière préférée compris entre 260 et 360°C et une fraction lourde 4, constituant le résidu de la distillation. La distillation dans D1 est de manière préférée réalisée en une

seule étape (flash) et peut être suivie d'un prélèvement différentiel de deux fractions directement depuis le réacteur de synthèse Fischer-Tropsch.

De manière préférée, le rapport massique entre les deux fractions 3 et 4 est compris dans l'intervalle de 0.5 à 2.0, de manière encore plus préférée de 0.8 à 1.5.

La fraction légère 3 vient alimenter une unité d'hydroisomérisation (HISM). Toutefois, spécialement dans le cas où des hétéroatomes ou des groupes insaturés, et des composés oxygénés en particulier, sont présents et peuvent constituer un inconvénient pour le bon fonctionnement du catalyseur de cette étape, ladite fraction 3 vient alimenter préférentiellement une unité d'hydrogénation (HDT) dans laquelle elle vient en contact avec de l'hydrogène (ligne 2) en présence d'un catalyseur adapté, dans des conditions de nature à minimiser voire rendre absente la réaction d'hydrocraquage.

L'unité d'hydrogénation (HDT) peut être réalisée selon les techniques usuelles et comprend préférentiellement un réacteur sous pression contenant un lit fixe de catalyseur sélectionné pour répondre aux spécifications mentionnées ci-dessus. Des catalyseurs d'hydrogénation typiques adaptés aux spécifications ci-dessus comprennent un métal hydrogénant, tel que le nickel, le platine ou le palladium supportés sur un solide inerte ou acide tel que l'alumine, la silice, la silice-alumine, zéolite ou tamis moléculaire. Il n'est pas exclu que durant l'hydrogénation se produise aussi une réaction d'hydroisomérisation et un hydrocraquage partiel, généralement limité à une conversion inférieure à 15% en poids de la fraction totale d'alimentation. La faible fraction de composés volatils (150°C-) et l'eau éventuellement formée peuvent être éventuellement séparées au moyen d'une distillation.

La fraction légère, hydrogénée ou non, dans un second temps, est ensuite soumise à une étape d'hydroisomérisation (HISM) au moyen de la ligne 6, dans laquelle elle vient réagir encore en présence d'hydrogène, dans les conditions usuelles permettant d'obtenir une isomérisation poussée et une rupture partielle des chaînes linéaires hydrocarbonées. Les conditions adaptées pour l'isomérisation sont amplement rapportées dans l'état de l'art ainsi qu'une liste étendue de catalyseurs utilisables.

Une portion normalement inférieure à 50 %, de manière préférée comprise entre 0 et 25 %, de ladite fraction légère peut éventuellement être prélevée au moyen de la ligne 7, avant l'étape d'isomérisation et mélangée de nouveau avec ladite fraction lourde de la ligne 4 pour être envoyée à l'hydrocraquage.

Dans ladite étape d'isomérisation, typiquement le mélange d'hydrocarbures est additionné d'hydrogène (ligne 5) en quantité comprise entre 150 et 1500 normaux litres par litre de liquide et passe sur un lit fixe de catalyseur adapté, préférentiellement à base de métal noble, avec une vitesse spatiale comprise entre 0.1 et 10 h-1 et une température entre 300 et 450 °C et une pression entre 1 et 10 MPa.

Le mélange isomérisé est introduit via la ligne 14 dans une colonne de fractionnement D3 avec la fraction légère 13 provenant de la colonne D2 de distillation de la fraction lourde envoyée à l'hydrocraquage. En sortie de colonne D3 est obtenu en accord avec le mode de réalisation un distillat moyen, éventuellement prélevé à deux niveaux différents pour séparer le kérosène (ligne 17) du gazole (ligne 18), ayant d'excellentes propriétés à froid, un haut indice de cétane, de manière préférée supérieur à 50 et une émission réduite d'agents polluants.

En sortie de la colonne de distillation et fractionnement D3 sont obtenus aussi des quantités réduites de produits de bas poids moléculaire, particulièrement, au moyen de la ligne 15 une fraction gazeuse C1-C5, relativement peu significative, normalement au moyen de la ligne 16, une fraction d'hydrocarbures légers, ayant de manière préférée un point d'ébullition inférieur à 150°C (naphta).

Selon un aspect particulièrement avantageux de ce mode de réalisation de la présente invention , la quantité de telles fractions volatiles est réduite significativement par rapport aux procédés analogues de l'art antérieur, de préférence à moins de 20 %, de manière plus préférée à moins de 15 % en poids par rapport à l'alimentation initiale de la ligne 1.

La fraction (ligne 4) d'hydrocarbures à haut point d'ébullition et à basse teneur en composés oxygénés et insaturés est additionnée de la quantité nécessaire d'hydrogène (ligne 8) et alimente une unité d'hydrocraquage (HCK) réalisée par une des techniques usuelles. Le produit obtenu vient alimenter, par la ligne 9, un dispositif de distillation et de fractionnement , qui fonctionne de manière préférée pour obtenir une séparation du mélange d'hydrocarbures essentiellement en deux fractions. Une fraction légère, ayant un point d'ébullition inférieur à 380°C, de manière préférée inférieur à 350°C et comprenant moins de 10 % en poids de composés volatils (150°C-), constituée d'un produit ayant une concentration élevée en iso-paraffines, qui vient à travers la ligne 13 alimenter l'étape de fractionnement de la fraction légère isomérisée dans HISM. Une telle combinaison des deux courants , provenant des étapes réalisées

sur l'alimentation initiale et dans des conditions différentes, mais complémentaires, permet avantageusement d'obtenir des fractions de kérosène et gazoles avec les excellentes propriétés précédemment évoquées. En l'occurrence, une portion, de manière préférée moins de 50 % en poids, du mélange issu de la distillation D2 est introduit par la ligne 19 à l'entrée de l'étape d'isomérisation (HISM) afin d'augmenter encore le grade et la distribution des fractions isomérisées et de réguler la quantité relative de gazole et kérosène produits.

La fraction résiduelle de la distillation D2 est constituée d'un mélange d'hydrocarbures à haut point d'ébullition ayant de manière surprenante un contenu réduit en cires, par rapport aux produits obtenus avec d'autres catalyseurs de l'art antérieur dans des conditions analogues. Un tel résidu peut aussi être employé comme tel pour des utilisations particulières , mais vient de manière préférée alimenter (ligne 10) une étape de déparaffinage catalytique ou dewaxing (DWX) au préalable à son utilisation comme base lubrifiante. Selon un mode préféré celui-ci est en partie recyclé dans l'étape d'hydrocraquage (HCK) au moyen de la ligne 12 afin de réguler la productivité du procédé ou faire varier le degré d'isomérisation selon les exigences de la production.

Ladite étape de dewaxing (DWX) est conduite selon le procédé de la présente invention en présence d'un catalyseur adapté à l'objectif recherché. Le mélange partiellement isomérisé vient encore réagir en présence d'hydrogène et d'un catalyseur solide adapté tel que décrit précédemment, dans les conditions du procédé selon l'invention.

Avantageusement les quantités de paraffines linéaires étant réduites, l'étape de dewaxing selon le procédé du présent mode de réalisation peut être conduite dans des conditions de temps de contact et rendement en base lubrifiante particulièrement favorables.

A la fin de cette étape de dewaxing, on sépare les produits volatils formés (en général inférieurs à 3% en poids), on récupère (ligne 11) un produit liquide isomérisé, avec d'excellentes propriétés à froid et une viscosité élevée, ayant un point d'ébullition initial supérieur à 350°C, de manière préférée supérieur à 360°C qui présente une composition optimale pour une utilisation comme base lubrifiante de haute qualité.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemple 1 : Préparation d'un catalyseur C1 de déparaffinage conforme à l'invention

Le catalyseur C1 comporte une zéolithe ZSM-22 et une zéolithe ZBM-30. Ce catalyseur est obtenu selon le mode opératoire décrit ci-après.

La zéolithe ZSM-22 est obtenue selon le mode de synthèse décrit dans l'article of Applied Catalysis ,1989, 48, page 137 et la zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine.

Les zéolithes ZSM-22 et ZBM-30 brutes de synthèse sont soumises à une calcination à 550°C sous flux d'air sec durant 12 heures. Puis le solide ZSM-22 obtenu est soumis à 4 échanges ioniques successifs dans une solution de $NH4NO_3$ 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange.

La zéolithe H-ZSM-22 sous forme acide ainsi obtenue présente un rapport Si/Al= 30 et un rapport Na/Al=0,003. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45 et un rapport Na/Al inférieur à 0,001.

Puis, 30 grammes de zéolithe H-ZSM-22 sous forme de poudre sont mélangés avec 70 grammes de zéolithe H-ZBM-30. Ensuite le mélange des deux zéolithes est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 (fourni par la société Condéa) préalablement peptisé avec une solution aqueuse contenant d'acide nitrique à 68% poids et malaxé durant 15 minutes. La pâte (gel d'alumine + zéolithes) malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale en zéolithe ZSM-22 dans les extrudés de support est de 24% et celle de la zéolithe H-ZBM-30 est de 56% soit une teneur globale en zéolithes de 80% poids.

Ensuite, les extrudés de support sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine Pt(NH3)42+,2OH-, puis calcinés sous air sec à 550°C. La teneur pondérale en platine du catalyseur C1 ainsi obtenu est de 0,48%.

Exemple 2 : Utilisation du catalyseur C1 pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge issue du procédé Fischer-Tropsch

Le catalyseur C1 dont la préparation est décrite dans l'exemple 1 est utilisé afin d'améliorer le point d'écoulement d'une charge constituée de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dans le but d'obtenir des huiles. Dans cet objectif et dans le cadre non exhaustif de cet exemple les paraffines Fischer-Tropsch issues de l'unité de production des paraffines sont distillées de manière à obtenir une coupe 370°C+. Les principales caractéristiques de la charge ainsi obtenue sont les suivantes :

point initial	356°C
point 5%	370°C
point 10%	383°C
point 30%	399°C
point 50%	424°C
point 80%	509°C
point 90%	568°C
point 95%	631°C
point d'écoulement	+ 83°C
densité (20/4)	0,789

L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml du catalyseur C1. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1.1 h^{-1} et la température de réaction de 340°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillats moyens (150-370°C) et résidu (370^{+}°C).

Dans le tableau ci-après sont reportés les rendements pour les différentes fractions et les caractéristiques des huiles obtenues directement avec la charge et avec les effluents hydroisomérisés sur le catalyseur C1 (conforme à l'invention) puis déparaffiné catalytiquement.

	Conforme
Catalyseur	**C1**
Conversion brute en 370°C- (% poids)	58.8
Répartition par coupes	
Rendement PI-370°C (%poids) :	58.8
Rendement 370°C$^+$ (% poids)	41.2
Qualité de l'huile (fraction 370°C+)	
Point d'écoulement (°C)	-13
VI (Indice de Viscosité)	147
Viscosité à 100°C (cSt)	5.8

On note, de façon très claire, que la charge traitée par le catalyseur (C1) selon l'invention conduit à une fraction huile (370°C+) dont le point d'écoulement est nettement plus bas que celui de la charge tout en maintenant un indice de viscosité élevé.

Exemple 3 : Préparation du catalyseur de prétraitement C2 et du catalyseur d'hydrodéparaffinage C3 conformes à l'invention

Le catalyseur d'étape de prétraitement C2 est préparé à partir d'un support silice-alumine utilisée sous forme d'extrudés. Elle contient 40% poids de silice SiO_2 et 60% poids d'alumine Al_2O_3. La silice-alumine avant ajout du métal noble, présente une surface de 332 m2/g et son volume poreux total est de 0,82 ml/g.

Le catalyseur C2 est obtenu après imprégnation du métal noble sur le support. Le sel de platine H_2PtCl_6 est dissous dans un volume de solution correspondant au volume poreux total à imprégner. Le solide est ensuite calciné pendant 2 heures sous air à 500°C. La teneur en platine est de 0,48 % poids. Mesurée sur le catalyseur, la surface BET est égale à 310 m^2/g. La dispersion du platine mesurée par titrage H_2/O_2 est de 75 %.

Le catalyseur d'hydrodéparaffinage C3 comporte une zéolithe ZSM-22 et une zéolithe ZBM-30. Ce catalyseur est obtenu selon le mode opératoire décrit ci-après.

La zéolithe ZSM-22 est obtenue selon le mode de synthèse décrit dans décrit dans l'article of Applied Catalysis ,1989, 48, page 137 et la zéolithe ZBM-30 est synthétisée selon le brevet BASF EP-A-46504 avec le structurant organique triéthylènetétramine.

Les zéolithes ZSM-22 et ZBM-30 brutes de synthèse sont soumises à une calcination à 550°C sous flux d'air sec durant 12 heures. Puis le solide ZSM-22 obtenu est soumis à 4 échanges ioniques successifs dans une solution de NH4N03 10N, à environ 100°C pendant 4 heures pour chaque échange.

La zéolithe H-ZSM-22 sous forme acide ainsi obtenue présente un rapport Si/Al= 30 et un rapport Na/Al=0,003. La zéolithe H-ZBM-30 (forme acide) ainsi obtenue possède un rapport Si/Al de 45 et un rapport Na/Al inférieur à 0,001.

Puis, 30 grammes de zéolithe H-ZSM-22 sous forme de poudre sont mélangés avec 70 grammes de zéolithe H-ZBM-30. Ensuite le mélange des deux zéolithes est malaxé avec un gel d'alumine de type SB3 (fourni par la société Condéa) préalablement peptisé avec une solution aqueuse contenant d'acide nitrique à 68% poids et malaxé durant 15 minutes. La pâte (gel d'alumine + zéolithes) malaxée est alors extrudée au travers d'une filière de diamètre 1,4 mm. Les extrudés ainsi obtenus sont calcinés à 500°C durant 2 heures sous air. La teneur pondérale en zéolithe ZSM-22 dans les extrudés de support est de 24% et celle de la zéolithe H-ZBM-30 est de 56% soit une teneur globale en zéolithes de 80% poids.

Ensuite, les extrudés de support sont soumis à une étape d'imprégnation à sec par une solution aqueuse du sel de platine Pt(NH3)42+,2OH-, puis calcinés sous air sec à 550°C. La teneur pondérale en platine du catalyseur C2 ainsi obtenu est de 0,51%.

Exemple 4 : Utilisation du catalyseur C3 pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge paraffinique Fischer-Tropsch prétraitée sur le catalyseur C2 (d'hydroisomérisation convertissante)

Le catalyseur (C2) dont la préparation est décrite dans l'exemple 3 est utilisé afin de pétraiter une charge de paraffines issues de la synthèse Fischer-Tropsch dans le but

d'obtenir des huiles. La charge paraffinique utilisée dans cet exemple est la même que celle utilisée et décrite dans l'exemple 2.

L'unité de test catalytique comprend un réacteur en lit fixe, à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur C2 . Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1.0 h^{-1} et la température de réaction de 350°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillats moyens (150-370°C) et résidu (370^{+}°C).

Le résidu (370^{+}°C) est alors traité, afin de diminuer son point d'écoulement, dans un second réacteur à circulation ascendante de la charge ("up-flow"), dans lequel est introduit 80 ml de catalyseur C3. Le catalyseur est alors soumis à une atmosphère d'hydrogène pur à une pression de 10 MPa afin d'assurer la réduction de l'oxyde de platine en platine métallique puis la charge est enfin injectée. La pression totale est de 10 MPa, le débit d'hydrogène est de 1000 litres d'hydrogène gazeux par litre de charge injectée, la vitesse volumique horaire est de 1.0 h^{-1} et la température de réaction de 330°C. Après réaction, les effluents sont fractionnés en produits légers (essence PI-150°C), distillats moyens (150-370°C) et fraction huile (370^{+}°C).
Les caractéristiques de l'huile obtenue sont mesurées.

Dans le tableau ci-après sont reportés les rendements pour les différentes fractions et les caractéristiques des huiles obtenues directement avec la charge et avec les effluents prétraités sur le catalyseur C2 puis déparaffinés sur le catalyseur C3 conformément à l'invention.

	Effluent hydroisomérisé	Effluent hydroisomérisé et déparaffiné catalytiquement sur C3
Catalyseur	**C2 (prétraitement)**	**C3**
Conversion brute en 370°C- (% poids)	40.5	28.7
Répartition par coupes		
Rendement PI-370°C (%poids) :	40.5	28.7*
Rendement 370°C+ (% poids)	59.5	71.3*
Qualité de l'huile (fraction 370°C+)		
Point d'écoulement (°C)	+42	-24
VI (Indice de Viscosité)	/	149
Viscosité à 100°C (cSt)	/	6.2

Rendements de l'étape de déparaffinage catalytique

On note, de façon très claire, que la réalisation d'une étape de prétraitement de la charge sur le catalyseur hydroisomérisant-convertissant C2 suivi d'un traitement sur le catalyseur C3 (conforme à l'invention) permet d'atteindre des points d'écoulement nettement inférieurs à ceux obtenus en utilisant uniquement le catalyseur de prétraitement C2 ou le catalyseur C1 (voir le tableau de l'exemple 2). D'autre part, on peut aussi voir que l'utilisation d'une étape de prétraitement, en amont du catalyseur C3 conforme à l'invention, permet d'obtenir un rendement en fraction huile 370°C+ ayant un point d'écoulement de –24°C avec un rendement de 42.4% masse alors que le catalyseur C1 (conforme) utilisé seul ne permet pas d'obtenir une fraction huile avec un point d'écoulement aussi bas (il n'est que de -13°C) et le rendement en cette fraction huile est plus faible 41.2% (cf. tableau de l'exemple 2). Enfin, l'indice de viscosité et le VI de la fraction huile obtenue avec l'étape de prétraitement C2 et le catalyseur C3 conforme à l'invention sont plus élevés qu'en absence d'étape de prétraitement (cf. tableau de l'exemple 2).

REVENDICATIONS

1. Procédé pour l'amélioration du point d'écoulement d'une charge issue du procédé Fischer-Tropsch dans lequel la charge à traiter est mise au contact d'un catalyseur comportant au moins une zéolithe choisie dans le groupe formé par les zéolithes de type structural TON (Theta-1, ZSM-22, ISI-1, NU-10 et KZ-2) et au moins une zéolithe ZBM-30 synthétisée en présence de triéthylène tétramine, au moins un élément hydro-déshydrogénant et au moins une matrice minérale poreuse.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant est choisi parmi les éléments du groupe VIB et du groupe VIII de la classification périodique.

3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant du groupe VIB est le molybdène et/ou le tungstène.

4. Procédé selon l'une des revendications 2 à 3 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant du groupe VIII est un métal noble du groupe VIII.

5. Procédé selon la revendication 4 dans lequel l'élément hydro-déshydrogénant du groupe VIII est le platine et/ou le palladium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 dans lequel les charges traitées possèdent au moins 50% volume de composés bouillant au-dessus de 340°C.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 dans lequel les conditions opératoires sont les suivantes :

- la température de réaction est comprise entre 200 et 450°C.
- la pression est comprise entre 0,1 et 25 MPa.
- la vitesse volumique horaire (vvh exprimée en volume de charge injectée par unité de volume de catalyseur et par heure) est comprise entre environ 0,05 et environ 30 h^{1}.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7 dans lequel la charge subit préalablement à son traitement une hydroisomérisation-hydroconversion.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'effluent issu de l'étape d'hydroisomérisation-conversion est envoyé en totalité dans l'étape de déparaffinage.

10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 dans lequel l'étape d'hydroisomérisation-hydroconversion est précédée d'une étape d'hydroraffinage.

11. Procédé selon la revendication 10 dans lequel l'étape d'hydroraffinage est suivie d'une séparation intermédiaire.

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11 dans lequel l'effluent en sortie de l'étape d'hydrodéparaffinage catalytique est au moins en partie envoyé sur un catalyseur d'hydrofinition.

13. Procédé dans lequel sont réalisées les étapes suivantes :

- la charge à traiter est séparée (D1) en au moins une fraction légère 3 avec un point d'ébullition inférieur à 380°C, et au moins une fraction lourde 4 (résidu).
- ladite fraction légère 3 éventuellement hydrogénée dans une étape d'hydrotraitement (HDT) est soumise à une hydroisomérisation (HISM)
- ladite fraction lourde 4 est soumise à une étape d'hydrocraquage (HCK) en présence d'hydrogène, puis est soumise à une distillation (D2) pour produire au moins une fraction légère (13) et au moins une fraction lourde (10).
- le mélange issu de l'hydroisomérisation (HISM) est fractionné (D3) en même temps qu'au moins une partie de la fraction légère 13 provenant de la distillation D2 pour obtenir des distillats moyens ayant d'excellentes propriétés à froid, et/ou un haut indice de cétane et/ou une émission réduite d'agents polluants,
- la fraction lourde issue de D2 est soumise à une étape de déparaffinage (DWX) pour obtenir, après séparation des produits volatils formés, un produit liquide isomérisé utilisable comme base lubrifiante de haute qualité,

et le procédé de déparaffinage est le procédé selon l'une des revendications 1 à 7.

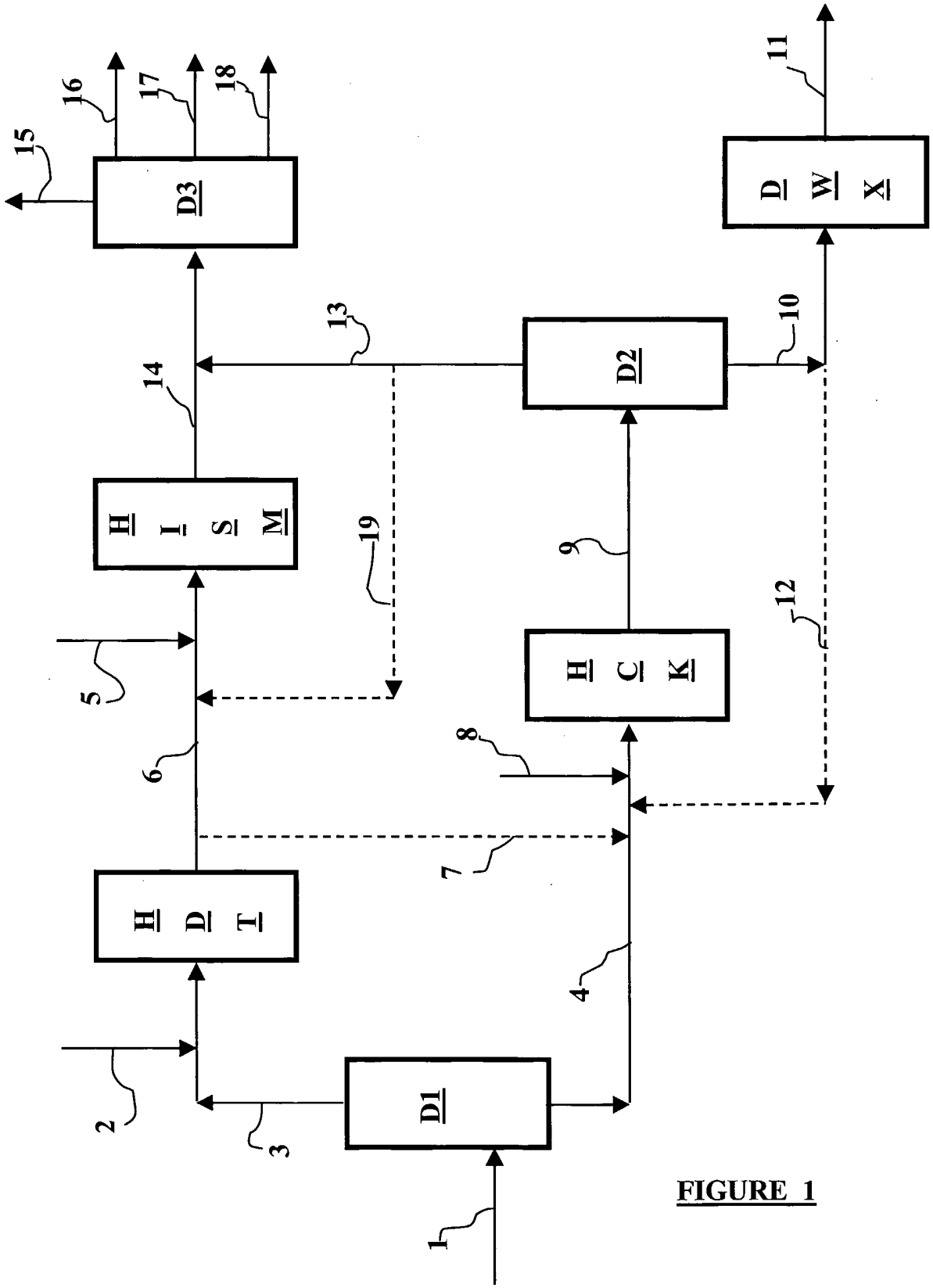


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001715

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C10G45/62 C10G45/64 C10G65/04 C10G65/08 C10G65/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C10G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	WO 02/48289 A (GUERET CHRISTOPHE ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); MARCHAL-GEORGE NA) 20 June 2002 (2002-06-20) claims 1,2,5,9-13; figure 1 page 3, line 8 - page 4, line 1 page 5, lines 1,2,9-17 page 7, lines 14-17 page 12, lines 18,19 page 12, line 34 - page 13, line 5 page 14, lines 8-10 page 15, lines 4-7,19-30 page 17, lines 9-16 page 18, lines 30-34 ----- -/--	1-13

[X] Further documents are listed in the continuation of box C

[X] Patent family members are listed in annex

° Special categories of cited documents

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 November 2004	21/01/2005

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Harf, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR2004/001715

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	WO 02/48290 A (GUERET CHRISTOPHE ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); MARCHAL-GEORGE NA) 20 June 2002 (2002-06-20) claims 1-3,7,15-18; figure 1 page 3, line 8 - page 4, line 3 page 5, lines 9-17 page 7, lines 14-19 page 12, lines 28,29 page 13, lines 7-14 page 14, lines 17-19 page 15, lines 15-18 page 15, line 28 - page 16, line 2 page 17, lines 16-23 page 19, lines 3-7	1-13
Y	EP 0 046 504 A (BASF AG) 3 March 1982 (1982-03-03) cited in the application page 2, lines 6-8 page 3, lines 23-26 page 4, lines 7-10	1-13
Y	US 2002/189972 A1 (GOUZARD JEAN PAUL ET AL) 19 December 2002 (2002-12-19) claim 1; figure 2 page 4, paragraphs 65-68,71,72,76,77 page 5, paragraphs 78,79	13
A	WO 01/64339 A (CLAUDE MARION ;MARTENS JOHAN (BE); INST FRANCAIS DU PETROL (FR); M) 7 September 2001 (2001-09-07) claims 1,17,18 page 2, lines 11-16 page 3, lines 32-37 page 5, lines 18-22 page 9, line 36 - page 10, line 3 page 10, lines 21-28	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/FR2004/001715

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0248289 A	20-06-2002	FR 2818284 A1	21-06-2002
		BR 0116218 A	30-12-2003
		EP 1412458 A1	28-04-2004
		WO 0248289 A1	20-06-2002
		JP 2004515636 T	27-05-2004
		US 2004065585 A1	08-04-2004
WO 0248290 A	20-06-2002	FR 2818285 A1	21-06-2002
		BR 0116207 A	23-12-2003
		EP 1346010 A1	24-09-2003
		WO 0248290 A1	20-06-2002
		JP 2004515637 T	27-05-2004
		US 2004134834 A1	15-07-2004
EP 0046504 A	03-03-1982	DE 3031557 A1	25-03-1982
		EP 0046504 A1	03-03-1982
US 2002189972 A1	19-12-2002	FR 2808028 A1	26-10-2001
		EP 1278812 A1	29-01-2003
		JP 2003531276 T	21-10-2003
		WO 0181508 A1	01-11-2001
WO 0164339 A	07-09-2001	FR 2805762 A1	07-09-2001
		EP 1265705 A1	18-12-2002
		WO 0164339 A1	07-09-2001
		JP 2003525118 T	26-08-2003
		US 2003166452 A1	04-09-2003

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001715

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C10G45/62 C10G45/64 C10G65/04 C10G65/08 C10G65/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C10G B01J

Documentation consultee autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relevent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si realisable, termes de recherche utilises)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	WO 02/48289 A (GUERET CHRISTOPHE ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); MARCHAL-GEORGE NA) 20 juin 2002 (2002-06-20) revendications 1,2,5,9-13; figure 1 page 3, ligne 8 - page 4, ligne 1 page 5, ligne 1,2,9-17 page 7, ligne 14-17 page 12, ligne 18,19 page 12, ligne 34 - page 13, ligne 5 page 14, ligne 8-10 page 15, ligne 4-7,19-30 page 17, ligne 9-16 page 18, ligne 30-34 ----- -/--	1-13

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiques en annexe

° Categories spéciales de documents cités

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publie à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour determiner la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se réferant à une divulgation orale, a un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de depôt international, mais posterieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de depôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulierement pertinent, l'inven tion revendiquée ne peut être considerée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent, l'inven tion revendiquee ne peut être consideree comme impliquant une activite inventive lorsque le document est associé a un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a eté effectivement achevee	Date d'expedition du présent rapport de recherche internationale
30 novembre 2004	21/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorise
Office Européen des Brevets, P B 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016	Harf, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001715

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no des revendications visées
Y	WO 02/48290 A (GUERET CHRISTOPHE ;INST FRANCAIS DU PETROL (FR); MARCHAL-GEORGE NA) 20 juin 2002 (2002-06-20) revendications 1-3,7,15-18; figure 1 page 3, ligne 8 - page 4, ligne 3 page 5, ligne 9-17 page 7, ligne 14-19 page 12, ligne 28,29 page 13, ligne 7-14 page 14, ligne 17-19 page 15, ligne 15-18 page 15, ligne 28 - page 16, ligne 2 page 17, ligne 16-23 page 19, ligne 3-7	1-13
Y	EP 0 046 504 A (BASF AG) 3 mars 1982 (1982-03-03) cité dans la demande page 2, ligne 6-8 page 3, ligne 23-26 page 4, ligne 7-10	1-13
Y	US 2002/189972 A1 (GOUZARD JEAN PAUL ET AL) 19 décembre 2002 (2002-12-19) revendication 1; figure 2 page 4, alinéas 65-68,71,72,76,77 page 5, alinéas 78,79	13
A	WO 01/64339 A (CLAUDE MARION ;MARTENS JOHAN (BE); INST FRANCAIS DU PETROL (FR); M) 7 septembre 2001 (2001-09-07) revendications 1,17,18 page 2, ligne 11-16 page 3, ligne 32-37 page 5, ligne 18-22 page 9, ligne 36 - page 10, ligne 3 page 10, ligne 21-28	1-13

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No
PCT/FR2004/001715

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO 0248289	A	20-06-2002	FR	2818284 A1	21-06-2002
			BR	0116218 A	30-12-2003
			EP	1412458 A1	28-04-2004
			WO	0248289 A1	20-06-2002
			JP	2004515636 T	27-05-2004
			US	2004065585 A1	08-04-2004
WO 0248290	A	20-06-2002	FR	2818285 A1	21-06-2002
			BR	0116207 A	23-12-2003
			EP	1346010 A1	24-09-2003
			WO	0248290 A1	20-06-2002
			JP	2004515637 T	27-05-2004
			US	2004134834 A1	15-07-2004
EP 0046504	A	03-03-1982	DE	3031557 A1	25-03-1982
			EP	0046504 A1	03-03-1982
US 2002189972	A1	19-12-2002	FR	2808028 A1	26-10-2001
			EP	1278812 A1	29-01-2003
			JP	2003531276 T	21-10-2003
			WO	0181508 A1	01-11-2001
WO 0164339	A	07-09-2001	FR	2805762 A1	07-09-2001
			EP	1265705 A1	18-12-2002
			WO	0164339 A1	07-09-2001
			JP	2003525118 T	26-08-2003
			US	2003166452 A1	04-09-2003